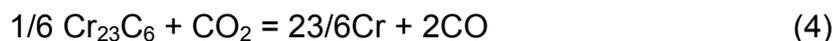
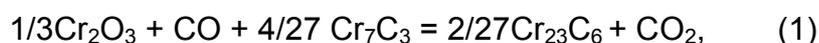


## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ КАРБИДОВ ХРОМА В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

В температурном диапазоне, исключая расплавление шихты, углетермическое и комплексное восстановление оксида хрома (III) успешно развивается на этапах  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$  [1,2,3]. Дальнейшее развитие процесса требует подъема температуры до 1828К, и выше. Об этом свидетельствуют расчеты, выполненные на базе совокупности реакций



Необходимые уравнения были получены путем преобразования выражений констант равновесия приведенных реакций в соответствие с алгоритмом, реализованным ранее. При равном соотношении углерод- ( $\alpha$ ) и водородсодержащих газов ( $\beta$ ) в системе термодинамические (0,5+0,5), температуры начала комплексного восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и до  $\text{Cr}_{\text{мет}}$  по нашим расчетам составляют 1894.01 и 1933.91К соответственно. В связи с неприемлемо высоким уровнем  $T_p$  был произведен термодинамический анализ возможностей окислительного обезуглероживания карбидной фазы. Полученные данные о равновесном составе газа для заданных условий, приведены в таблице

Этап процесса	$\alpha/\beta$	Т,К	Состав газовой фазы, %			
			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	0,25/0,75	1573	24,57	0,42	71,36	3,63
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}$	0,25/0,75	1573	24,37	0,63	69,69	5,31

Совокупность результатов проведенного анализа свидетельствует о наличии термодинамических предпосылок организации окислительного обезуглероживания карбидов хрома в условиях умеренных температур – до 1623 К. Однако требуется дальнейшее исследование обезуглероживание на последнем этапе – до Cr. Предварительный термодинамический расчет свидетельствует о вероятности

окисления металлического хрома газовой фазой до оксида хрома. Не вызывает сомнения возможность окислительного обезуглероживания на этапе  $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

УДК 669.094:669.26.097.3

**А. М. Гришин, А. М. Горделюк**

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

### **ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ В УСЛОВИЯХ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Анализ литературных сведений, результатов собственных теоретических и экспериментальных исследований показал, что углетермическое восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в области температур, исключая образование расплавов, протекает в основном в соответствии с двухзвенной схемой А.А.Байкова. Кинетические закономерности углетермического восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определяются преимущественно развитием звена газификации углерода. Об этом свидетельствует, в частности, ускорение процесса с ростом реакционной способности  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  и увеличением содержания его в шихте. В этом же направлении действует измельчение углеродистого восстановителя. Расчет скорости углекислотной газификации  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ , выполненный нами, дал весьма близкие результаты к наблюдавшемуся в наших исследованиях твердофазного восстановления оксида хрома углеродом. Таким образом, интенсифицирующие воздействия на звено газификации углерода должны форсировать восстановление оксида в целом.

С целью ускорения углетермического восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нами было использовано химико-каталитическое воздействие на реагирующую систему путем ввода в шихту малых количеств солей К и Na. Экспериментально установлено влияние каталитических добавок на адсорбционную способность углеродистых восстановителей. Интенсификацию адсорбционно-химических взаимодействий подтвердили также наши исследования скорости поверхностных реакций.

Ввод катализатора при газификации графита приводит к снижению энергии активации со 148,3 до 135,1 Дж/моль.

Механизм влияния солей щелочных металлов на развитие реакции сводится к изменению структурной и электронной дефектности поверхностных слоев частиц  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ . Определенный вклад в интенсификацию восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вносит позитивное